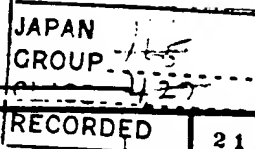


特許公報

⑨ 公告 昭和48年(1973)1月24日

発明の数 1

(全2頁)



22813U-L. L3. RAYN.12-06-68.
JA-040481. .U16.
Ray-O-Vac Co Ltd. *JA-7302384-R.
..H01m-35/02 H01m-43/04 (24-01-73)...
NICKEL CATHODE PLATE PRODN - FOR ALKALINE
CELL..

L3-E1B.

NEW

Nickel cathode paste for an alkaline cell is made as a ppte. by mixing carbon powder with an aqs. soln. contg. a neutralising agent and an oxidising agent and adding a nickel salt soln. to it.

DETAILS

Carbon is obtained as scaly graphite, acetylene black, carbon black or powdered coke, neutralising agent is NaOH or KOH, the oxidising agent is NaClO or KClO soln. and nickel nitrate was added. Ingredients were agitated and pted. Ppt. was shaped and dried. Product is a mixt. of NiOOH and C powder.

22813U

関するもので、炭素粉末または金属粉末、ニッケル塩水溶液、中和剤水溶液、酸化剤水溶液を混合し終えた後得たる沈殿物を活物質とすることを特徴とするニッケル陽極板の製造方法で、その目的とするところは均一な同一性能を有する極板を容易に製造できるようにすると共に電池性能をも向上せしめんとするものである。

従来のこの種ニッケル陽極板の製造方法は、活物質例えば水酸化ニッケル粉末と電導剤例えば黒鉛粉末を混合し成形して陽極板とするものであった。しかし、この方法では混合物それぞれの比重の異なることから、また混合物が粉末状のために活物質と電導剤との粒子間結合を均一にすることが極めて困難である、また満足な混合をするためには工程が複雑になり混合時間も長くなり、そのために極板の性能も均一にならない等の欠点があった。この欠点を解消し、性能の均一な、かつ作業性の良好な、極板を提供するのが本発明法である。

以下その具体例について説明する。

沈殿槽中に高電導性を保持する炭素質物例えば鱗状黒鉛粉末、アセチレンブラック、カーボンブ

ツケル塩水溶液として硫酸ニッケル溶液を加えて二価のニッケルを次亜塩素酸で酸化して三価のニッケルのオキシ水酸化ニッケル(NiOOH)とし、このオキシ水酸化ニッケルが炭素粉末の表面に密着して沈殿物となる。

硫酸ニッケルと次亜塩素酸ソーダとの酸化反応によるオキシ水酸化ニッケルの形成は次のように表わされる。

$2\text{NiSO}_4 + \text{NaClO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ 上記反応中生じた硫酸は溶液中に添加してある苛性ソーダ中和剤により中和されて硫酸ソーダとなり、この中和剤によりオキシ水酸化ニッケルが硫酸により溶解することを防止する。

この中和反応は次のように表わされる。

$2\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
上記の酸化反応と中和反応をもとめると次のごとく表わされる。

$2\text{NiSO}_4 + \text{NaClO} + 4\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NiOOH} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$
炭素粉末は上記の化学反応には関与しないので反応式中に示していない。

④アルカリ電池用ニッケル陽極板の製造法

①特 願 昭43-40481

②出 願 昭43(1968)6月12日

⑦発 明 者 松川雅一

東京都品川区南品川3の4の10

東芝レイ・オ・バック株式会社内

同 金田吉見

同所

⑧出 願 人 東芝レイ・オ・バック株式会社

東京都品川区南品川3の4の10

発明の詳細な説明

本発明は苛性アルカリ水溶液を電解液とする1次または2次電池のニッケル陽極板の製造方法に関するもので、炭素粉末または金属粉末、ニッケル塩水溶液、中和剤水溶液、酸化剤水溶液を混合し終えた後得たる沈殿物を活物質とすることを特徴とするニッケル陽極板の製造方法で、その目的とするところは均一な同一性能を有する極板を容易に製造できるようにすると共に電池性能をも向上せしめんとするものである。

従来のこの種ニッケル陽極板の製造方法は、活物質例えば水酸化ニッケル粉末と電導剤例えば黒鉛粉末を混合し成形して陽極板とするものであつた。しかし、この方法では混合物それぞれの比重の異なることから、また混合物が粉末状のために活物質と電導剤との粒子間結合を均一にすることが極めて困難である、また満足な混合をするためには工程が複雑になり混合時間も長くなり、そのために極板の性能も均一にならない等の欠点があつた。この欠点を解消し、性能の均一な、かつ作業性の良好な、極板を提供するのが本発明法である。

以下その具体例について説明する。

沈殿槽中に高電導性を保持する炭素質物例えば鱗状黒鉛粉末、アセチレンブラック、カーボンブ

ラック、コークス粉末または周期表第八属の金属例えばニッケル粉末、鉄粉末、コバルト粉末、パラジウム粉末を添加し、次いで中和剤である例えば苛性ソーダ水溶液、苛性カリ水溶液を更に酸化剤である次亜塩素酸ソーダ水溶液、次亜塩素酸カリ水溶液を添加混合し、更にまたニッケル塩である例えば硫酸ニッケル水溶液、硝酸ニッケル水溶液を添加し混合攪拌する、しかして混合攪拌終了後沈殿物を乾燥し成形してニッケル陽極板とするものである。本発明法にて得られる沈殿物の組成はオキシ水酸化ニッケルと炭素粉末からなる。この沈殿物を得るには酸化剤水溶液として次亜塩素酸ソーダ水溶液および中和剤水溶液として苛性ソーダ水溶液と炭素粉末とを沈殿槽中に添加して混合した溶液にニッケル活物質を形成するためのニッケル塩水溶液として硫酸ニッケル溶液を加えて二価のニッケルを次亜塩素酸で酸化して三価のニッケルのオキシ水酸化ニッケル(NiOOH)とし、このオキシ水酸化ニッケルが炭素粉末の表面に密着して沈殿物となる。

硫酸ニッケルと次亜塩素酸ソーダとの酸化反応によるオキシ水酸化ニッケルの形成は次のように表わされる。

$$2\text{NiSO}_4 + \text{NaClO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$$
 上記反応中生じた硫酸は溶液中に添加してある苛性ソーダ中和剤により中和されて硫酸ソーダとなり、この中和剤によりオキシ水酸化ニッケルが硫酸により溶解することを防止する。

この中和反応は次のように表わされる。

$$2\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$$
 上記の酸化反応と中和反応をもとめると次のごとく表わされる。

$$2\text{NiSO}_4 + \text{NaClO} + 4\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NiOOH} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$$
 炭素粉末は上記の化学反応には関与しないので反応式中に示していない。

3

なお、炭素粉末、ニッケル塩水溶液、中和剤水溶液、酸化剤水溶液は任意の順序にて沈殿槽中に充填できるが、ニッケル塩水溶液は最後に加えないとニッケル活物質の粉末が析出した後に炭素粉末が加えられるので粉末同志を混合したものと同じであり、炭素粉末を先に加えて炭素粉末の表面にニッケル活物質が付着析出したものより密着性が劣る。

このように本発明では、アルカリ電池用ニッケル陽極板の構成材を水溶液にて混合攪拌するので各構成材の比重の相異があつても均一混合が可能であり、また粉末混合でなく沈殿混合であるから作業性は極めて良好である、そのために製造された極板は均一なものが得られ、性能も均一なものが得られる。

次に本発明の一実施例を示すと、次亜塩素酸ソーダ水溶液 200 cc、苛性カリ水溶液 400 cc、鱗状黒鉛 6 g をまず沈殿槽中に入れ 1 分間混合し、次いで混合攪拌しながら硫酸ニッケル水溶液 100 cc を 1 分間で徐々に添加する、それを 30 分間常温熟成した後、沈殿物を沈殿槽中から取出し水で 2 回洗滌する、それを 50℃ の恒温槽にて 16 時間乾燥し、次いで 80 メッシュユバスの粉末に粉砕

4

し成形してニッケル陽極板を形成する。

上記のようにして得られたニッケル陽極板を用いた亜鉛ニッケル一次電池(A)と、従来法即ち水酸化ニッケル粉末 75 g と鱗状黒鉛粉末 25 g とを混合攪拌し成形したニッケル陽極板を用いた亜鉛ニッケル一次電池(B)とを、250 Ω の抵抗を通じて終止電圧 1.0 V までの放電持続時間を比較試験すると次表の如くであつた。なお試料電池は JIS 名称 H-D 形水銀電池の寸法を採用し、また放電温度は 20℃ で行つた。

放電持続時間	本発明を用いた電池(A)	従来法を用いた電池(B)
	1 3.8 時間	1 1.5 時間

以上の表によつて、本発明法によるニッケル陽極板の効果が大きいことは明らかである。

⑦特許請求の範囲

1 炭素粉末、中和剤水溶液、酸化剤水溶液を混合しこれにニッケル塩水溶液を加えて得た沈殿物を活物質とすることを特徴とするアルカリ電池用ニッケル陽極板の製造法。